



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 17 757 A 1

51 Int. Cl.⁵:
G 01 N 30/74
G 01 N 21/41

21 Aktenzeichen: P 43 17 757.3
22 Anmeldetag: 28. 5. 93
43 Offenlegungstag: 2. 12. 93

DE 43 17 757 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
01.06.92 JP 4-43741

71 Anmelder:
Yugen Kaisha Shimamura Keiki Seisakusho,
Tokyo/Tokio, JP

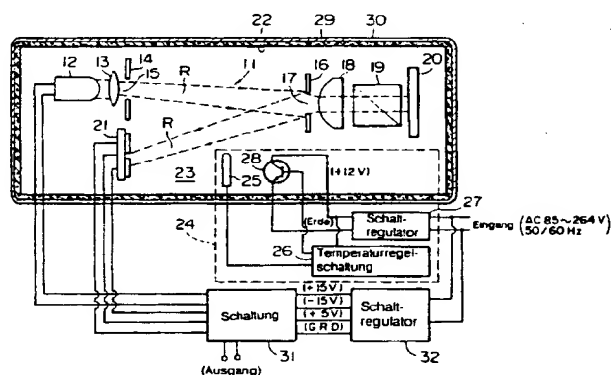
74 Vertreter:
Riederer Frhr. von Paar zu Schönau, A., Dipl.-Ing.,
84028 Landshut; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.; Keller,
G., Dipl.-Biol.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 81675
München

72 Erfinder:
Onoda, Tomokichi, Tokio/Tokyo, JP; Yamamoto,
Hiroshi, Yamato, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Differential-Refraktometer für die Flüssigkeits-Chromatographie

57 Ein Differential-Refraktometer für die Flüssigkeits-Chromatographie enthält einen zwischen einer Lichtquelle (12) und einem Lichtempfängerteil (21) angeordneten reflektierenden Spiegel (20) zur Bildung eines Lichtwegs (R), in dem zwischen der Lichtquelle (12) und dem Spiegel (20) eine Meßzelle (19) angeordnet ist. Die Lichtquelle (12) besteht aus einer lichtemittierenden Diode. Für einen in einem Aluminiumblock (22) eingeschlossenen optischen Abschnitt (11) wird eine Konstanttemperaturregelung mit Hilfe einer Regelungseinrichtung durchgeführt, bei der ein Temperatursensor (25) und ein als Wärmequelle dienendes Halbleiterelement (28) im Aluminiumblock (22) angeordnet sind. Innen und außen am Aluminiumblock (22) sind ein wärmeisolierendes Schwammmaterial (30) von 1 bis 2 mm Wandstärke bzw. eine Aluminiumfolie (29) angeordnet. Die Temperaturregelung verfügt über einen Schaltregulator (27) für das Halbleiterelement (28), das auf der Basis der vom Temperatursensor (25) festgestellten Temperaturbedingungen betätigt wird.



DE 43 17 757 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Differential-Refraktometer für die Flüssigkeits-Chromatographie, und betrifft speziell eine derartige Vorrichtung von geringem Gewicht, geringer Größe und hoher Leistungsfähigkeit.

Stand der Technik

Flüssigkeits-Chromatographie durchführende Detektoreinrichtungen können klassifiziert werden in Allzweck-Detektoreinrichtungen vom Lösungseigentyp wie Einrichtungen zum differenziellen Feststellen des Brechungsindex, und spezifische Detektoreinrichtungen eines Typs gemäß der Eigenschaft des gelösten Stoffs, wie ein ultraviolett-absorbierendes Gerät.

Das ultraviolett-absorbierende Detektorgerät, das die spezifische Detektoreinrichtung darstellt, kann allgemein nur schwer an Änderungen äußerer Faktoren angepaßt werden, wie einer Änderung der Temperatur von Lösungsmitteln der bewegten Phase und Pulsationen der Fließgeschwindigkeit. Das ultraviolett-absorbierende Detektorgerät hat also die Eigenschaft, daß es leicht mit hoher Empfindlichkeit konstruiert werden kann, jedoch den Nachteil aufweist, daß es nicht in solchen Fällen angewandt werden kann, in denen die Substanzen Ultraviolett nicht absorbieren können oder sich nicht auf spezifische Wellenformen stützen.

Der nach dem Differenzprinzip arbeitende Refraktometer, der zu den Allzweck-Detektoreinrichtungen gehört, ist insofern sehr günstig, als er auch in den oben beschriebenen Fällen verwendet werden kann, in denen das ultraviolett-absorbierende Detektorgerät nicht verwendbar ist. Um jedoch die Analysepräzision mit hoher Empfindlichkeit zu implementieren, ist es bisher erforderlich, die äußeren Faktoren wie eine kleine Änderung der Temperatur des Lösungsmittels und eine Änderung in der Flußrate (Druck) zu reduzieren.

Ein solcher Differential-Refraktometer, und speziell eine derartige bekannte Vorrichtung vom Polarisations-typ, besteht aus einem optischen Abschnitt, in den ein optischer Strahl von einer Glühfadenlampe emittiert wird, über einen Schlitz an einer Linse kondensiert wird, als kondensiertes Licht durch eine Meßzelle tritt und an einem reflektierenden Spiegel eintrifft. Das reflektierte Licht läuft wiederum durch die Meßzelle und trifft an einem Lichtempfangselement ein, das in zwei Teile aufgespalten ist und das Licht in ein elektrisches Signal umwandelt, das der erforderlichen Verarbeitung unterworfen wird, woraus der Brechungsindex feststellbar ist. Da der festzustellende Brechungsindex temperaturabhängig ist, muß der gesamte optische Abschnitt eine konstante Temperatur einhalten. Er ist hierfür in einem Aluminiumblock mit einer hohen thermischen Kapazität eingeschlossen und dieser ist mit einem Schwammmaterial einer Dicke von etwa 10 bis 20 mm bedeckt, um so nicht durch externe Umgebungstemperaturen beeinträchtigt zu sein. Die Glühfadenlampe erzeugt jedoch viel Wärme, und verschiedene das Gerät bildende Metallteile unterliegen der Wärmeexpansion und der Kontraktion. Dies führt zu einem Wandern des temperaturabhängigen Brechungsindex. Außerdem erhöht eine Temperaturänderung im Aluminiumblock die Ände-

rungsgeschwindigkeit beim Auswandern des optischen Strahls von der Lichtquelle zum Lichtempfangselement. Um dem zu begegnen, wird dem Entstehen einer Auswanderung durch Erhöhung der thermischen Kapazität des Aluminiumblock entgegengewirkt. Deshalb und wegen des Schwammmaterials von etwa 10 bis 20 mm Dicke wird das gesamte Gerät nachteiligerweise größer. Zum Verhindern des Auftretens einer Auswanderung ist die Temperatur des Innenraums des Aluminiumblocks zu justieren. Für diesen Zweck benötigt man einen Leistungsquellenabschnitt mit einem schweren Transformator usw., mit dem zusätzlichen Problem, daß im Leistungsquellenabschnitt Wärme erzeugt wird. Zum Verhindern, daß der Leistungsquellenabschnitt zu viel Wärme erzeugt, sind verschiedene Ausstattungen erforderlich. Dies führt wiederum dazu, daß die Gestaltung des gesamten Geräts großräumig und zusätzlich die Kosten des Produkts hoch werden.

Zusammengefaßte Darstellung der Erfindung

Durch die Erfindung soll ein Differential-Refraktometer für die Flüssigkeits-Chromatographie geschaffen werden, der von geringem Gewicht und geringer Größe sowie von hoher Leistungsfähigkeit ist.

In der Konfiguration dieses Refraktometers nach der Erfindung ist ein reflektierender Spiegel zwischen eine Lichtquelle und einen Lichtempfangsteil so eingesetzt, daß ein Lichtweg gebildet ist, und ist ein optischer Abschnitt mit einer Meßzelle, die zwischen der Lichtquelle und dem reflektierenden Spiegel im optischen Weg angeordnet ist, innerhalb eines Wärmeleit- und -speichergehäuses, das insbesondere als Aluminiumblock ausgebildet ist, angeordnet und ist auf konstante Temperatur geregelt. Die Lichtquelle wird vorzugsweise durch eine lichtemittierende Diode (LED) gebildet. Die Konstanttemperaturregelung in Bezug zum optischen Abschnitt im Aluminiumblock wird vorzugsweise durch eine Temperaturregeleinrichtung durchgeführt, bei der ein Temperatursensor und als Wärmequelle ein Halbleiterelement innerhalb des Aluminiumblocks angeordnet sind, an dessen Innenseite bzw. Außenseite ein wärmeisolierendes Schwammmaterial von nur 1 bis 2 mm Wanddicke und eine Aluminiumfolie angeordnet sind. Weiterhin ist ein Schaltregler für das Halbleiterelement vorhanden, der auf der Basis der vom Temperatursensor festgestellten Temperaturbedingungen betätigt wird.

Mit dieser Anordnung ist es möglich, eine nutzlose Wärmequelle aus dem Aluminiumblock zu eliminieren, in dem der optische Abschnitt eingeschlossen ist, und den optischen Abschnitt aufgrund der kompakt gebildeten Temperaturregeleinrichtung im Zustand konstanter Temperatur zu halten. Der Aluminiumblock kann also als solcher miniaturisiert werden. Außerdem kann das über dem Aluminiumblock angeordnete wärmeisolierende Schwammmaterial innerhalb der Aluminiumfolie angeordnet, so daß seine Wanddicke verringert werden kann.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels im Vergleich zum Stand der Technik unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Aufbauskeiz einer bevorzugten Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Re-

fraktometers;

Fig. 2 eine schematische Aufbauskinne einer Ausführung eines bekannten Refraktometers.

Erläuterung des Stands der Technik

Ein bekannter Differential-Refraktometer zur Feststellung des Brechungsindex mit den oben beschriebenen Charakteristiken, und speziell eine derartige bekannte Vorrichtung vom Polarisationsstyp, ist in Fig. 2 dargestellt. Sie besteht aus einem optischen Abschnitt 1, der so angeordnet ist, daß ein Lichtstrahl, der von einer aus einer Glühlampe gebildeten Lichtquelle 2 emittiert wird, seinen Weg R über einen Schlitz 3 nimmt und an einer Linse 4 kondensiert wird, woraufhin das kondensierte Licht durch eine Meßzelle 5 tritt und an einem reflektierenden Spiegel 6 eintrifft. Das reflektierte Licht läuft nochmal durch die Meßzelle 5 und trifft an einem Lichtempfängerteil 7 ein, das in zwei Teile aufgespalten ist und das Licht in ein elektrisches Signal umwandelt, das der erforderlichen Verarbeitung unterworfen wird, so daß der Brechungsindex feststellbar ist.

Im Fall des Differential-Refraktometers für die mit dem optischen Abschnitt 1 der beschriebenen Art ausgestattete Flüssigkeits-Chromatographie muß, da der festzustellende Brechungsindex temperaturabhängig ist, der gesamte optische Abschnitt 1 temperaturmäßig so eingestellt sein, daß er den Zustand einer konstanten Temperatur hält. Gemäß der entsprechenden Anordnung ist der gesamte optische Abschnitt 1 in einem Aluminiumblock 8 mit einer hohen thermischen Kapazität eingeschlossen, der mit einem Schwammmaterial 9 einer Dicke von etwa 10 bis 20 mm bedeckt ist, um so nicht durch externe Umgebungstemperaturen beeinflusst zu sein.

Die Lichtquelle 2 des üblichen Geräts hat jedoch einen hohen Wärmewert, da es sich um eine Glühlampe handelt. Verschiedene das Gerät bildende Metallglieder wiederholen die Wärmeexpansion und die Kühlkontraktion. Dies führt zu einer erheblichen Ursache für die Erzeugung eines Wanderns des temperaturabhängigen Brechungsindex.

Außerdem erhöht eine Temperaturänderung im Aluminiumblock 8, in dem der optische Abschnitt 1 eingeschlossen ist, die Änderungsrate beim Auswandern des Lichtstrahls auf seinem Weg R von der Lichtquelle 2 zum Lichtempfängerteil 7. Um dem zu begegnen, werden bisher Maßnahmen ergriffen, um das Entstehen einer Abwanderung durch Erhöhung der thermischen Kapazität des Aluminiumblocks 8 als solchem zu unterdrücken. Außerdem ist es notwendig geworden, seine Oberfläche mit dem schwammmaterial von etwa 10 bis 20 mm Dicke zu überziehen. Als Folge wird das gesamte Gerät nachteiligerweise größer.

Andererseits ist es zum Verhindern des Auftretens einer Abwanderung notwendig, die Temperaturen des Innenraums des Aluminiumblocks 8, in dem der optische Abschnitt 1 eingeschlossen ist, zu justieren. Für diesen Zweck benötigt man einem Leistungsquellenabschnitt mit einem schweren Transformator usw., mit dem zusätzlichen Problem, daß im Leistungsquellenabschnitt Wärme erzeugt wird.

Außerdem sind zum Verhindern, daß der Leistungsquellenabschnitt Wärme erzeugt, noch verschiedene Ausstattungen erforderlich. Dies führt zu den Nachteilen, daß die Gestaltung des gesamten Geräts großräumig und zusätzlich die Kosten des Produkts hoch werden.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

Fig. 1 ist eine Veranschaulichungsdarstellung, die die Struktur einer Gerätekonfiguration nach der Erfindung zeigt. Gemäß Fig. 1 ist das gesamte Gerät so zusammengesetzt, daß ein reflektierender Spiegel 20 zwischen einer Lichtquelle 12 und einem Lichtempfängerteil 21 so eingesetzt ist, daß ein Lichtweg R gebildet wird; und innen in einem Aluminiumblock 22, der hinsichtlich der Temperatur regelbar ist, um so einen Zustand konstanter Temperatur aufrechtzuerhalten, ist ein optischer Abschnitt 11 enthalten, der eine Meßzelle 19 mit der zu bestimmenden Substanz umfaßt, die zwischen der Lichtquelle 12 und dem reflektierenden Spiegel 20 im Lichtweg R angeordnet ist.

In diesem Fall ist die Lichtquelle 12 durch Verwendung einer lichtemittierenden Diode (LED) mit einem Durchmesser von etwa 1 mm und mit einer Lichtemissionsfläche gleich einer Punktlichtquelle gebildet. Vor der Lichtquelle ist in geringem Abstand von dieser nach einer Kondensorlinse 13 eine lichtquellenseitige Blende, nämlich ein Schlitzteil 14 angeordnet. Die Kondensorlinse 13 dient der Vergleichförmigung der Strahlungsmengen und das Schlitzteil 14 dient der Bildung eines Schlitzes 15 von etwa 1 bis 1,5 mm seitlicher Breite.

Der Lichtweg R verläuft geradlinig von der Lichtquelle 12 über die Kondensorlinse 13 und das lichtquellenseitige Schlitzteil 14. In diesem Lichtweg R sind, über eine Kollimatorlinse 18 in geringem Abstand voneinander angeordnet, ein meßzellenseitiges Schlitzteil 16 mit einem Schlitz 17, der beispielsweise eine seitliche Breite von etwa 1 mm hat, und der reflektierende Spiegel 20 angeordnet, um unnötiges Streulicht zu entfernen.

Weiterhin ist im vorderen Teil des Lichtwegs R, wie er vom reflektierenden Spiegel 20 reflektiert wird und erneut die Meßzelle 19 und das meßzellenseitige Schlitzteil 16 durchsetzt, der Lichtempfängerteil 21 angeordnet, der aus einem photoelektrischen Umwandlungselement besteht, das in zwei Teile gespalten ist.

Ein Aluminiumblock 22 mit einem umschlossenen Innenraum 23, in dem der in oben beschriebener Weise konstruierte optische Abschnitt 11 eingeschlossen ist, soll den optischen Abschnitt 11 auf konstanter Temperatur halten und ist deshalb mit einer Temperaturregelung 24 versehen, die aus einem Temperatursensor 25 und einem im Innenraum 23 des Aluminiumblocks 22 angeordneten Halbleiterelement 28 sowie einer Temperaturregelschaltung 26 und einem Schaltregulator 27, die außerhalb des Aluminiumblocks 22 angeordnet sind, aufgebaut ist.

Von diesen Elementen dient der Temperatursensor 25 dazu, die Temperaturbedingungen des Innenraums 23 des Aluminiumblocks 22 festzustellen, und dient das Halbleiterelement 28 als Wärmequelle, wenn der Aluminiumblock 22 hinsichtlich der Temperatur geregelt wird, um ihn in einem Zustand konstanter Temperatur zu halten. Außerdem dient die Temperaturregelschaltung 26 zusammen mit dem Schaltregulator 27 dazu, den Stromkreis auf der Basis der vom Temperatursensor 25 festzustellenden Temperaturbedingungen zu öffnen und zu schließen.

Für das als Wärmequelle dienende Halbleiterelement 28 wird vorzugsweise ein Leistungstransistor eingesetzt. In diesem Fall wird zwischen dem Emitter und dem Kollektor eine erforderliche Spannung angelegt, um den Basisstrom zu steuern, wodurch der Kollektorstrom zur Verwendung als Wärmequelle variiert wird.

Der Aluminiumblock 22 ist im Rahmen der Erfindung so aufgebaut, daß an seiner Innenseite bzw. an seiner Außenseite einerseits ein wärmeisolierendes Schwammmaterial 30 von 1 bis 2 mm Wandstärke und andererseits eine Aluminiumfolie 29 angeordnet sind, wodurch die Innenseite und die Außenseite des Aluminiumblocks 22 thermisch voneinander isoliert sind.

In der Zeichnung bezeichnet das Bezugszeichen 31 eine Schaltung zum Stabilisieren der Lichtmengen der LED und zum Verstärken der Ausgangsspannung des Lichtempfängerteils 21 aufgrund der Lichtfeststellung. Mit 32 ist ein Schaltregulator bezeichnet.

Da das Gerät im Rahmen der Erfindung die beschriebene Konstruktion aufweist, kann als Wärmequelle zur Temperaturregelung das im Aluminiumblock 22 angeordneten Halbleiterelement 28 anstelle eines Chromnikkel-Heizelements verwendet werden, das eine höhere elektrische Leistung und relativ viel Raum benötigt. Das Halbleiterelement 28 kann vom Schaltregulator 27 betrieben werden. Verschiedene Teile wie z. B. ein Transformator usw., die nach dem Stand der Technik notwendig sind, sind hier eliminiert, so daß das gesamte Gerät, in dem der optische Abschnitt 11 eingeschlossen ist, mit geringem Gewicht und miniaturisiert hergestellt sein kann, wobei aus dem Innenraum 23 eine nutzlose Wärmequelle eliminiert ist.

Außerdem kann, da die Lichtquelle 12 durch Verwendung einer LED anstelle einer Glühlampe gebildet ist, die von der Lichtquelle 12 erzeugte Wärmemenge reduziert werden. Es muß nicht mehr durch Erhöhung der thermischen Kapazität das Auftreten eines Wärmegefälles verhindert werden und der Aluminiumblock 22 kann weiter verkleinert werden.

Die Tatsache, daß das Auftreten eines Wärmegefälles unterdrückt werden kann, führt zur Verkürzung des Lichtwegs R von der Lichtquelle 12 zum Lichtempfängerteil 21 im Vergleich zum Stand der Technik. Selbst im Hinblick hierauf kann die Verkleinerung des Aluminiumblocks 22, in dem der optische Abschnitt 11 eingeschlossen ist, gefördert werden.

Andererseits erhöht die Miniaturisierung des Aluminiumblocks 22, die in der beschriebenen Weise realisiert wird, unvermeidlich die thermische Reaktion, wodurch die Temperaturreglung erleichtert wird. Die Temperaturanstiegzeit der Vorrichtung an sich kann also erheblich verkürzt werden, wodurch die Effizienz der Analysetätigkeit erhöht wird.

Patentansprüche

1. Differential-Refraktometer für die Flüssigkeits-Chromatographie, mit: einer Lichtquelle (12); einer vor der Lichtquelle (12) angeordneten Kondensorlinse (13) und einem lichtquellenseitigen Schlitzteil (14); einem optischen Abschnitt (11) mit einem vom lichtquellenseitigen Schlitzteil (14) ausgehenden Lichtweg (R), einer Kollimatorlinse (18), einer Meßzelle (19) und einem vor und hinter der Meßzelle (19) angeordneten reflektierenden Spiegel (20); einem Lichtempfängerteil (21), zum Bilden des Lichtwegs (R) von der Lichtquelle (12) zum Lichtempfängerteil (21) über den reflektierenden Spiegel (20); und einem Wärmeleit- und -speichergehäuse (22), das den optischen Abschnitt (11) umschließt; **dadurch gekennzeichnet**, daß der Refraktometer mit einer Temperaturregeleinrichtung (24 bis 28) ausgestattet ist, die einen im Wärmeleit- und -speichergehäuse (22) angeordneten Temperatursensor

(25), ein als temperatursteuernde Wärmequelle dienendes Halbleiterelement (28) und eine Temperaturregelschaltung (26) für das Halbleiterelement (28), die auf der Basis der vom Temperatursensor (25) festgestellten Temperaturbedingungen betätigt ist, aufweist.

2. Differential-Refraktometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle durch eine lichtemittierende Diode (12) gebildet ist.

3. Differential-Refraktometer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeleit- und -speichergehäuse (23) an seiner Innenseite bzw. an seiner Außenseite mit einem wärmeisolierenden Schwammmaterial (30) einer Wandstärke von 1 bis 2 mm und mit einer Aluminiumfolie (29) versehen ist.

4. Differential-Refraktometer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Lichtweg (R) ein meßzellenseitiges Schlitzteil (16) angeordnet ist und das Wärmeleit- und -speichergehäuse ein auch die Lichtquelle (12) enthaltender Aluminiumblock (22) ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

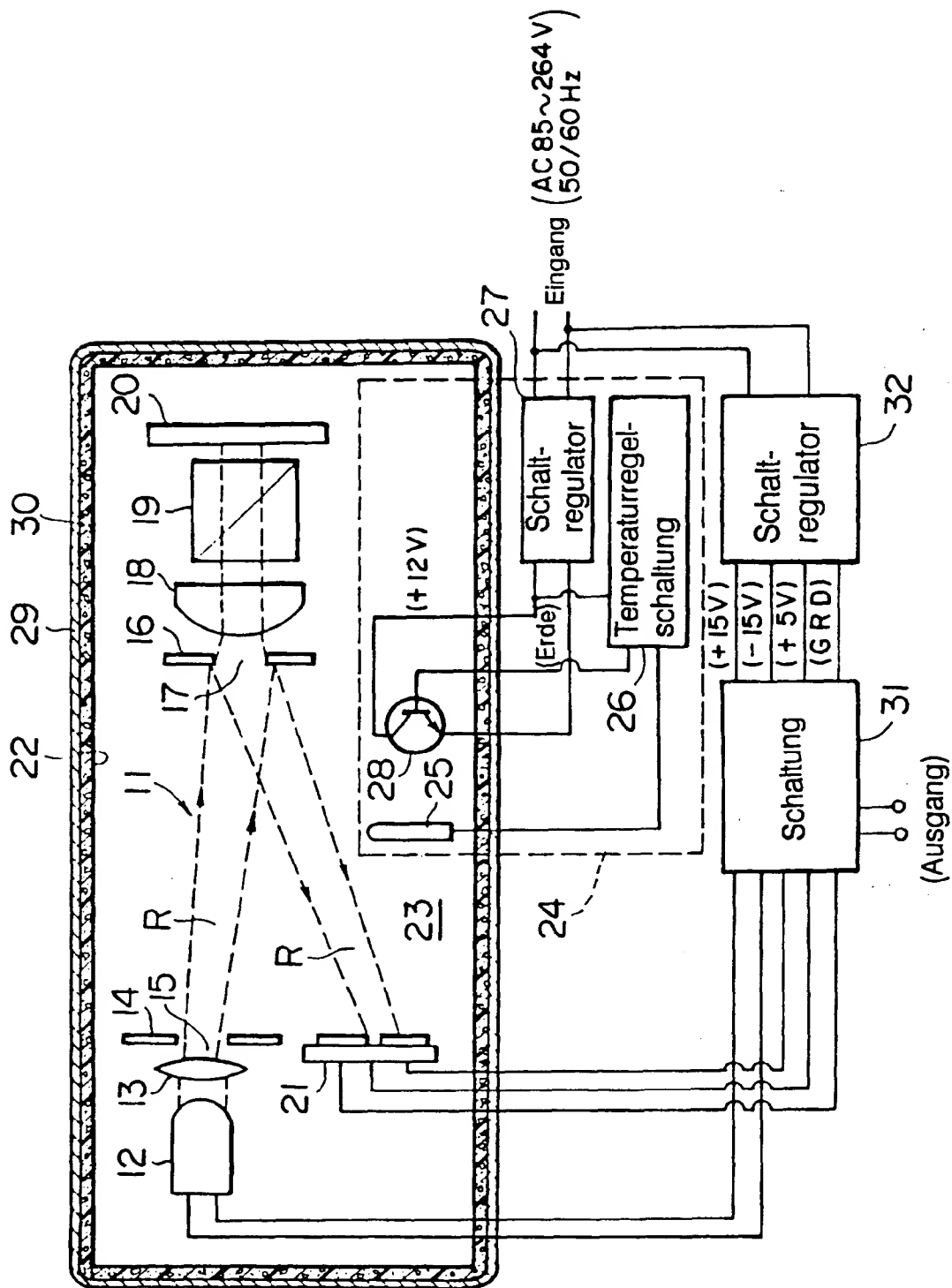


FIG. 2
Stand der Technik

